BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公表特許公報（Ａ）　(11)特許出願公表番号

特表平11－512337

(43)公表日　平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ	
Ｂ０１Ｊ　35/02		Ｂ０１Ｊ　35/02	Ｊ
Ｃ０３Ｃ　17/00		Ｃ０３Ｃ　17/00	
Ｃ０９Ｄ　5/00		Ｃ０９Ｄ　5/00	Ｚ
7/12		7/12	Ｚ

審査請求　未請求　予備審査請求　有　（全 32 頁）

(21)出願番号　特願平9－511722
(86)(22)出願日　平成８年(1996)９月13日
(85)翻訳文提出日　平成10年(1998)３月16日
(86)国際出願番号　ＰＣＴ／ＦＲ９６／０１４２１
(87)国際公開番号　ＷＯ９７／１０１８６
(87)国際公開日　平成９年(1997)３月20日
(31)優先権主張番号　９５／１０８３９
(32)優先日　1995年９月15日
(33)優先権主張国　フランス（ＦＲ）

(71)出願人　サン－ゴバン　ビトラージュ
フランス国，エフ－92400　クールブボワ，アベニュ　ダルザス，18
(72)発明者　ボワール，フィリップ
フランス国，エフ－75015　パリ，リュ　ドゥ　カンブローネ　77
(72)発明者　タラバエ，ザビエール
フランス国，エフ－75020　パリ，リュ　ドゥ　ベレビレ，　184
(74)代理人　弁理士　石田　敬　（外３名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光触媒コーティングを備えた基材

(57)【要約】
本発明は、少なくとも部分的な結晶質の酸化チタンを含む光触媒特性を有するコーティング(3)が、少なくとも１つの面の少なくとも一部に施された、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分にした基材(1)である。また、本発明は、こうした基材の使用、及びその製造方法に関する。

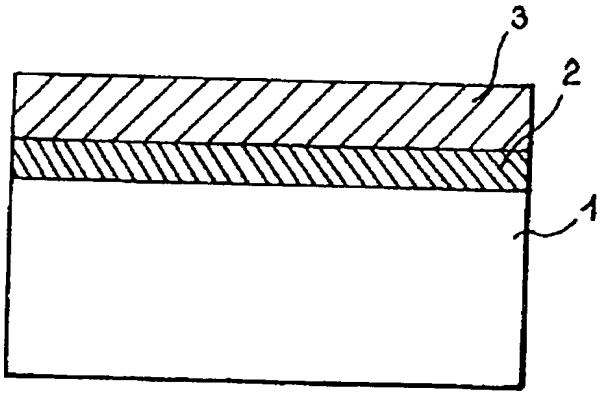


FIG.1

【特許請求の範囲】

１．少なくとも部分的な結晶質の酸化チタンを含む光触媒特性を有するコーティング(3)が、少なくとも１つの面の少なくとも一部に施された、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分にした基材(1)。

２．結晶質の酸化チタンが、アテターゼ形、ルチル形、又はアテターゼとルチルの混合形であることを特徴とする請求項１に記載の基材(1)。

３．酸化チタンが、少なくとも２５％、特に、３０～８０％の結晶化度を有する結晶質であることを特徴とする請求項１又は２に記載の基材(1)。

４．結晶質の酸化チタンが、０．５～６０ｎｍ、好ましくは１～５０ｎｍ、特に、１０～４０ｎｍの平均サイズを有する結晶子の形態であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の基材(1)。

５．コーティング(3)が無機物質、特に、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化錫、酸化ジルコニウム、又は酸化アルミニウムのアモルファス又は部分結晶質の酸化物又は混合酸化物の形態の無機物質をさらに含むことを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の基材(1)。

６．コーティングが、酸化チタンによる光触媒効果を増強できる添加剤を含み、特に、結晶格子のドーピング又はコーティングの表面ドーピングによってコーティングの吸収帯を広げる及び／又は酸化物の電荷キャリヤーの数を増やす、及び／又はコーティングの少なくとも一部を触媒で覆うことにより表面触媒反応の収率と反応速度を高める添加剤を含むことを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の基材(1)。

７．酸化チタンの結晶格子が、特に、ニオブ、タンタル、鉄、ビスマス、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、セリウム、及びモリブデンからなる群の金属元素の少なくとも１種でドーピングされたことを特徴とする請求項６に記載の基材(1)。

８．酸化チタン又はその全体のコーティング(3)が、触媒、特に、薄層の形態の白金、ロジウム、銀、又はパラジムの貴金属でコーティングされたことを特徴とする請求項６に記載の基材(1)。

９．コーティングが金属元素を含み、特に、吸収帯の拡大を目的とし、錫、カドミウム、タングステン、セリウム、又はジルコニウムから選択された元素を粒子の形態で含むことを特徴とする請求項６に記載の基材(1)。

１０．酸化チタン、又は酸化チタンを含むコーティングの表面ドーピングが、金属酸化物又は金属塩の層でそのコーティングの少なくとも一部を被覆することによって行われ、その金属が、鉄、銅、ルテニウム、セリウム、モリブデン、ビスマス、又はバナジウムから選択されたことを特徴とする請求項６に記載の基材(1)。

１１．コーティング(3)の表面が親水性であり、特に、光照射に曝された後に５°未満の水との接触角を有する及び／又は親油性であることを特徴とする請求項１～１０のいずれか１項に記載の基材(1)。

１２．コーティング(3)の厚さが５ｎｍ～１μｍであり、特に、５～１００ｎｍ、好ましくは１０～８０ｎｍ、とりわけ２０～５０ｎｍであることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の基材(1)。

１３．コーティング(3)の自乗平均平方根の粗さが２～２０ｎｍ、特に、５～２０ｎｍであることを特徴とする請求項１～１２のいずれか１項に記載の基材(1)。

１４．帯電防止機能、熱的又は光学的機能、又は基材(1)から生じるアルカリ金属の移動に対するバリヤを形成する機能を有する少なくとも１つの薄層(2)が、光触媒特性を有するコーティング(3)の下に配置されたことを特徴とする請求項１～１３のいずれか１項に記載の基材(1)。

１５．帯電防止機能と随意の制御された分極機能及び／又は熱的機能及び／又は光学的機能を有する薄層(2)が、金属、ＩＴＯ、SnO_2：Ｆ、ＺｎＯ：Ｉｎ、ＺｎＯ：Ｆ、ＺｎＯ：Ａｌ、ＺｎＯ：Ｓｎのようなドーピングされた金属酸化物、又はSnO_{2-x}又はZnO_{2-x}（ｘ＜２）のような酸素が化学量論的に不足した金属酸化物を主成分としたことを特徴とする請求項１４に記載の基材(1)。

１６．光学的機能を有する薄層(2)が、コーティングの屈折率と基材の屈折率の中間の屈折率を有する酸化物又は複合酸化物を主成分とし、特に、Al_2O_3、

SnO_2、In_2O_3、酸炭化ケイ素、酸窒化ケイ素から選択されたことを特徴とする請求項１４に記載の基材(1)。

１７．アルカリ金属に対するバリヤ機能を有する薄層(2)が、ケイ素の酸化物、窒化物、酸炭化物、酸窒化物、又はAl_2O_3：Ｆ若しくは窒化アルミニウムを主成分とすることを特徴とする請求項１４に記載の基材(1)。

１８．コーティング(3)が、防反射層の積層の最終層を構成することを特徴とする請求項１４に記載の基材(1)。

１９．請求項１～１８のいずれか１項に記載の基材(1)を備えた二重ガラス式又はラミネート式の汚れ防止及び／又は曇り防止ガラスの単一又は複数ユニット。

２０．曇り防止及び／又は汚れ防止用の自己洗浄性ガラスの作成

において請求項１～１８のいずれか１項に記載の基材(1)を使用することであって、汚れ跡が有機物及び／又は無機物であり、特に、二重ガラス式のビルディング用ガラス、自動車の前方窓、後方窓、側面窓用のガラス、汽車又は航空機用ガラス、水槽用ガラス、ウィンドショップ用ガラス、グリーンハウス用ガラス、インテリア家具用ガラス、街頭設備用ガラス、又はミラー、テレビスクリーン用ガラス、又は電気制御式の吸収可変性ガラスである基材(1)の使用。

２１．液相の熱分解、特に、チタンキレート及び／又はチタンアルコラートの少なくとも１種の有機金属チタン前駆体を含む溶液の熱分解によって光触媒特性を有するコーティング(3)を堆積させることを特徴とする請求項１～１８のいずれか１項に記載の基材(1)の製造方法。

２２．光触媒特性を有するコーティング(3)を、ディッピング又はディップコーティング、セルコーティング、スプレーコーティング、又はラミネートコーティングの堆積方法を用い、チタンアルコラートの少なくとも１種の有機金属チタン前駆体を含む溶液よりゾルゲル技術によって堆積させることを特徴とする請求項１～１８のいずれか１項に記載の基材(1)の製造方法。

２３．光触媒特性を有するコーティング(3)を、ハロゲン化物又は有機金属種の少なくとも１種のチタン前駆体を用い、気相熱分解（ＣＶＤ）によって堆積さ

せることを特徴とする請求項１～１８のいずれか１項に記載の基材(1)の製造方法。

２４．光触媒特性を有するコーティング(3)を、少なくとも２つの順次の工程で堆積させることを特徴とする請求項２１～２３のいずれか１項に記載の基材(1)の製造方法。

２５．光触媒特性を有するコーティング(3)を、堆積の後、アニーリング方式の少なくとも１種の熱処理に供することを特徴とする

請求項２１～２４のいずれか１項に記載の基材(1)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

光触媒コーティングを備えた基材

本発明は、ユーティリティ用ガラス、又は輸送機関やビルディング用のガラスのような各種の用途のガラスを製造するための光触媒特性を有するコーティングを施されたガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分とする特にガラス基材、とりわけ透明なガラス基材に関する。

目的とする用途に応じ、特殊な性質を与えるべく、ガラスの表面上に薄層を堆積させてガラスを機能化する検討が重ねられている。例えば、交互に高い及び低い屈折率を有する層の積層からなるいわゆる防反射層(anti-glare layer)のような光学機能を有する層が存在する。帯電防止機能や、氷結防止タイプの加熱機能に関し、例えば金属又はドープト金属酸化物を主成分にした導電性の薄層を設けることができる。日除け又は低輻射の熱的機能に関し、例えば、銀タイプの金属又は金属酸化物又は金属窒化物を主成分とする薄層が使用可能である。「撥雨性」作用を得るため、例えばフッ化有機シランなどを主成分にした疎水性を有する層を提供することができる。

ここで、基材の特にガラスについて「汚れ防止(dirt-repellent)」と称されるニーズが依然として存在しており、即ち、外観や表面特性が経時的に変化しないことを目標とするものであり、例えば指の跡、大気中に存在する浮遊性有機物質、凝固性の汚れなど、基材表面に徐々に堆積する汚れを、発生と同時に逐次除去し、洗浄頻度を少なくする及び／又は視覚性を改良するニーズが存在している。

事実として、適切な波長の照射を行うと、有機物の酸化を生じさせるラジカル反応を開始することができる、金属酸化物を主成分にした特定の半導体材料が存在することが知られており、これらは、一般に、「光触媒(photocatalytic)」あるいは「光反応性(photoreactive)」材料と称される。

本発明の目的は、基材に対して顕著な「汚れ防止」作用を示し、工業的に製造可能な、基材上の光触媒コーティングを提供することである。

本発明の対象は、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分にした基材であり、とりわけ透明なガラスであり、その少なくとも１つの表面の少な

くとも一部に、結晶質酸化チタンを少なくとも部分的に含む、光触媒性を有するコーティングが施される。酸化チタンは、基材上にコーティングを形成する際、「その場」で結晶化されることが好ましい。

酸化チタンは、事実として、その表面上に堆積した有機物を、可視光又は紫外線の作用下で分解する半導体の１種である。このため「汚れ防止」作用のガラスを製造するのに酸化チタンを選択することが特に行われているが、この理由は、主としてこの酸化物が、長期間の有効性のための良好な機械的強度と耐薬品性を呈するからである。当然ながら、コーティングが多くの攻撃に直接曝されたときでも、特に、ガラスを建築箇所（ビルディングなど）や製造ライン（自動車など）に装着する際でも、コーティングがその完全性を保持することが重要である。これらの攻撃には、機械的又は空気圧による把持手段によって行われる繰り返しのハンドリングがあり、また、ガラスが適所に装置されると、磨耗（窓ガラスのワイパー、磨耗性の布）や攻撃的な化学物質（SiO_2のような大気中の汚染物質、洗浄用薬剤など）に曝されることが挙げられる。

また、少なくとも部分的に結晶質の酸化チタンが選択されており

、これは、アモルファス酸化チタンよりも光触媒特性がかなり良好であることが実証されているためである。好ましくは、アナターゼ形、ルチル形、又はアナターゼとルチルの混合形の結晶であり、少なくとも２５％の結晶化度を有し、特に、約３０～８０％であり、表面付近に存在する（この特性は主として表面特性である）。（結晶化度とは、コーティング中のTiO_2の全重量に対する結晶TiO_2の重量を意味すると理解すべきである。）

また、特に、アナターゼ形の結晶の場合、基材上で成長するTiO_2結晶の向きは、酸化チタンの触媒挙動に影響を有し、光触媒を顕著に促進する好適な配向（１，１，０）が存在する。

このコーティングは、少なくともその表面に近いこのコーティングに含まれる結晶質酸化チタンが、０．５～１００ｎｍ、好ましくは１～５０ｎｍ、より好ましくは１０～４０ｎｍ、さらに好ましくは２０～３０ｎｍの平均サイズを有する単一結晶としての「結晶子」の形態を有して製造されることが有利である。事実

として、このサイズ範囲においては、酸化チタンは最適な光触媒作用を有するように観察され、これは、このサイズの結晶子が高活性の表面領域を形成するためであろう。

以降でより詳しく述べるように、酸化チタンを主成分とするコーティングはいろいろな方法によって得ることができ、例えば、

１．チタン前駆体の分解

１）熱分解法の液体熱分解、粉末熱分解、化学蒸着（ＣＶＤ）として知られる気相中での熱分解など

２）ゾルゲルを用いた技術の浸漬、セルコーティングなど

２．真空技術

反応性又は非反応性の陰極スパッタリングなど

が挙げられる。

また、コーティングは、結晶質酸化チタンに加え、少なくとも１種の別なタイプの無機物質、特に、アモルファス又は部分結晶質の酸化物の形態の例えば酸化ケイ素（又は酸化物の混合物）、酸化チタン、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムを含むことができる。この無機物質は、それ自身がある程度の光触媒作用を示すことにより、結晶質酸化チタンの光触媒作用に加わることができるが、酸化錫やアモルファス酸化チタンの場合のように、結晶質TiO_2に比較してかなり弱い作用のこともある。

このような、少なくとも部分的に結晶質の酸化チタンに少なくとも１種の別な酸化物を混合した「複合」酸化物の層は、光学的な観点から有利なことがあり、特に、TiO_2よりも屈折率の低い別な１種以上の酸化物を選択した場合がそうであり、コーティングの全体的な屈折率を下げることにより、コーティングに設けられた基材の光の反射を変えることができ、特に、この反射を抑えることができる。これは、例えば特許ＥＰ－０４６５３０９に記載の製造方法によるTiO_2/Al_2O_3からなる層、あるいはTiO_2/SiO_2からなる層が選択された場合にあてはまる。ここで、当然ながら、十分な光触媒活性を保持するのに十分なTiO_2含有率をコーティングが有することが必要である。即ち、コーティング

中の酸化物の全重量に対して、コーティングが少なくとも４０重量%、とりわけ少なくとも５０重量%のTiO_2を含むことが好ましいと考えられる。

また、光触媒に対して安定な又は抵抗性のある付着した(grafted)疎油性及び／又は疎水性の層をコーティングに積層することも選択可能であり、例えば、米国特許第５３６８８９２号や米国特許第５３８９４２７号に記載のフッ化オルガノシランを主成分にしたもの、１９９４年7月１３日出願の特許出願ＦＲ－９４／０８７３４

（特許番号ＦＲ－２７２２４９３号、欧州特許ＥＰ－０６９２４６３号に対応）に記載のペルフルオロアルキルシランの、特には次の式：

$$CF_3-(CF_2)_n-(CH_2)_m-SiX_3$$

（式中ｎは０～１２、ｍは２～５、Ｘは加水分解基）のシランを主成分にしたものの層が挙げられる。

本発明によるコーティングの酸化チタンの光触媒作用を増大させるためには、コーティング中に別な粒子、特にはカドミウム、錫、タングステン、亜鉛、セリウム、ジルコニウムを主成分とする金属粒子や粒子を混和することによって、コーティングの吸収帯を拡大させることが先ず第１に可能である。

また、ニオブ、タンタル、鉄、ビスマス、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、セリウム、又はモリブデンの金属元素を酸化チタンの結晶格子の中に挿入することによるドーピングによって電荷キャリヤーの数を増やすこともできる。

また、このドーピングは、酸化チタン又は複合コーティングの表面ドーピングのみによって行うこともでき、表面ドーピングはコーティングの少なくとも一部を金属の酸化物又は塩で覆うことによって行われ、金属は、鉄、銅、ルテニウム、セリウム、モリブデン、バナジウム、ビスマスから選択される。

最後に、光触媒現象は、金属酸化物を又はそれを含むコーティングの少なくとも一部を、白金、ロジウム、銀又はパラジウムの薄層の形態の貴金属で覆うことにより、収率及び／又は光触媒の反応速度を高めることにより増強させることもできる。

このような触媒、例えば真空技術によって堆積させた触媒は、事実として、酸

化チタンによって生じたラジカルの数及び／又は寿命を改善し、連鎖反応を促進し、有機物の分解をもたらすことができ

る。

極めて驚くべきことであるが、このコーティングは、１つのみの特性ではなくて２つ以上の特性を示し、日光のような可視光及び／又は紫外線の適当な照射に曝されると、直ちに、光触媒の酸化チタンの存在によって、前述のように、有機物の汚れの蓄積を徐々に消失させ、この分解はラジカル酸化プロセスによって生じる。無機物の汚れは、そのものはこのプロセスによっては分解せず、したがって、表面上に残留するが、光触媒によって結合性の有機物が分解するため、もはや表面に付着する原因がなく、それらは容易に除去されることになる。

ここで、恒久的な自己洗浄性コーティングは、好ましくは、顕著な親水性及び／又は親油性の外面を示し、これは次の３つの非常に有益な効果をもたらす。

１．親水性は、コーティング上に堆積し得る水の完全な濡れを可能にする。水の凝縮現象が生じると、視界を妨げる曇り状の水滴を堆積させず、コーティングの表面上に生成した完全に透明な水の連続的薄膜が存在する。この「曇り防止(anti-condensation)」作用は、光に曝されたとき、５°未満の水との接触角が測定される場合に特に顕著である。

２．光触媒層で処理していない表面の上を水（特には雨水）が走ると、多数の雨水の滴が表面に付着して残り、蒸発すると、主に無機物に由来する見た目の悪い汚れ跡が残る。実際には、周りの空気に曝された表面は、汚れの層で直ぐに覆われ、水によって濡れるのを制限する。これらの汚れは、その他の汚れ（特に、結晶化の跡などの無機物的痕跡）に加え、ガラスが存在する雰囲気に影響される。光触媒表面の場合、これらの無機物の汚れは、光触媒によっては直接に分解されない。実際には、光触媒活性によってもたらされる

親水性により、殆どが除去される。この親水性は、事実として、雨の滴の完全な広がりを生じさせる。したがって、蒸発の跡はもはや存在しない。また、その他の無機物の汚れが表面上に存在すると、水膜によって洗浄されあるいは結晶の場

合は再溶解され、このため殆どが除去される。特に雨によって誘引される「無機物汚れ防止」作用が得られる。

３．親水性と相まって、コーティングは、親油性を呈することができ、これにより、水と同様に、極めて局所的な「染み」よりも見えにくい連続的膜の形態で、コーティング上に堆積した有機物の汚れを「濡れ」させることができる。。「有機物の汚れ防止」効果は、２つの仕方の作用によって得られ、即ち、コーティング上に堆積すると、直ぐにそれが目に見え難くなり、さらに、光触媒によって開始されるラジカル分解によって徐々に消失する。

コーティングは、どちらかと言えば滑らかな表面を有するものが選択されることができる。実際には、次の理由により、ある程度の粗さが有益なことがある。

１．より高活性な光触媒表面積を形成することができ、したがって、より高い光触媒活性を誘起することができる。

２．濡れに直接的効果を有する。粗さは実際に濡れ性を高める。滑らかな親水性表面は、粗くされるとより一層親水性になることができる。この場合、「粗さ」とは、表面の粗さと、層の厚さの少なくとも一部における層の多孔性によって生じる粗さの双方を意味するものと理解すべきである。

上記の効果はいずれも、コーティングが多孔質で且つ粗ければより顕著であり、粗い光反応性表面は、際立った親水性効果をもたらす。しかしながら、あまりに過度であると、粗さは、汚れの被覆又は蓄積及び／又は光学的に許容できないレベルの不明瞭な外観をも

たらすことにより、不利益になることがある。

即ち、TiO_2を主成分にしたコーティングは、約２～２０ｎｍの粗さ、好ましくは５～１５ｎｍの粗さを有するような堆積方法が有利であることが実証されており、この粗さは、原子間力顕微鏡を用い、１平方μｍの表面積について自乗平均平方根（ＲＭＳ）の値を求めることにより評価される。このような粗さにおいて、コーティングは、水との接触角に反映される親水性を呈し、この接触角は１°未満であることもできる。また、コーティングの厚み全体の気孔率を高めることが有益なことも見出されている。即ち、コーティングがTiO_2のみからな

る場合、６５～９９％、とりわけ７０～９０％のオーダーの気孔率を呈することが好ましく、この気孔率は、この場合、約３．８であるTiO_2の理論密度に対する百分率として間接的に定義される。このような気孔率を高める１つの手段は、例えば、有機金属タイプの材料の堆積を含むゾルゲルタイプの技術によるコーティングの堆積であり、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）タイプの有機ポリマーが、有機金属前駆体の溶液中に添加され、加熱によって層を硬化させた後、ＰＥＧを焼失させ、層の厚み全体で気孔率を高くさせる。

本発明によるコーティングの厚さは様々であることができ、好ましくは５ｎｍ～１μｍ、とりわけ５～１００ｎｍ、中でも１０～８０ｎｍ、特には２０～５０ｎｍである。実際には、厚みの選択は、種々のパラメーターによって決まり、基材ガラスの目的とする用途、コーティング中のTiO_2結晶子のサイズ、基材中のアルカリ金属の高い割合の存在などによって決まる。

本発明において、基材とコーティングの間に、コーティングの機能と異なる又は補助する機能を有する１以上の別な薄層を配置することもできる。具体的には、帯電防止機能、熱的又は光学的機能、

アナターゼ又はルチル形のTiO_2の結晶成長を促進する機能、又は基材から発生する特定の元素の移動に対するバリヤを形成する層としての機能であり、後者に関しては、特に、アルカリ金属に対するバリヤ、中でも基材がガラスからなる場合にナトリウムイオンに対するバリヤとしての機能が挙げられる。

また、高い屈折率と低い屈折率の交互の薄層からなる「防反射(anti-glare)」層の積層を設けることもでき、本発明によると、このコーティングは積層の最終層を構成する。この場合、このコーティングは割合に低い屈折率を有することが好ましく、例えば、チタンとケイ素の複合酸化物が挙げられる。

帯電防止及び／又は熱的機能（例えば、電力用リード線を設けることによる加熱、低輻射率、日除けなど）を有する層は、金属タイプの伝導性材料を主成分にして選択することができ、例えば、銀、金属をドーピングした酸化物のタイプの例えば錫をドーピングした酸化インジウムのＩＴＯ、フッ素種のハロゲンをドーピングした酸化錫のSnO_2：Ｆ、アンチモンを含むSnO_2：Ｓｂ、インジウム

をドーピングした酸化亜鉛のＺｎＯ：Ｉｎ、フッ素を含むＺｎ：Ｆ、アルミニウムを含むＺｎＯ：Ａｌ、錫を含むＺｎＯ：Ｓｎが挙げられる。また、化学量論的に酸素が不足した特定の金属酸化物のSnO_{2-x}やZnO_{2-x}（ｘ＜２）が挙げられる。

帯電防止機能を有する層は、２０～１０００Ωの表面抵抗値を有することが好ましい。これを分極させるため、電力リード線を設けることができる（例えば、５～１００Ｖの印加電圧）。このコントロールされた分極は、コーティング上に堆積し得るｍｍのオーダーのサイズのダストの堆積を抑制することができ、特に、静電気の作用のみによって付着したドライダストを、層の分極を突然に逆転させることにより、このダストを排除する。

光学的機能を有する薄層は、光の反射を低下させる及び／又は基材の反射色をより無色にさせるために選択することができる。この場合、コーティングの屈折率と基材の屈折率の中間の屈折率と適切な光学的厚さを有することが好ましく、また、酸化アルミニウムAl_2O_3、酸化錫SnO_2、酸化インジウムIn_2O_3の酸化物又は複合酸化物、又は炭酸化ケイ素若しくは酸窒化ケイ素からなることができる。反射色の最大の抑制を得るため、この薄層は、それを囲む２つの材料、即ち、基材と本発明のコーティングの屈折率の積の平方根に近いことが好ましい。同様に、λ／４に近い光学的厚さ（即ち、幾何学的厚さと屈折率の積）を選択することが有利であり、ここでλはほぼ可視光の平均波長であり、約５００～５５０ｎｍである。

アルカリ金属に対してバリヤ機能を有する薄層は、特にはケイ素の酸化物、窒化物、酸窒化物、炭窒化物、又はフッ素含有酸化アルミニウムAl_2O_3：Ｆ若しくは窒化アルミニウムを主成分にして選択することができる。実際には、基材がガラスからなる場合に有用であることが証明されており、これは、本発明によるコーティングの中にナトリウムイオンが移動することがその光触媒特性に悪影響するためである。

基材又は下層(sublayer)の性質は、特にＣＶＤ堆積の場合、堆積される層の結晶化を促進するといった付加的長所を有する。

即ち、ＣＶＤによるTiO_2の堆積の際、結晶質のSnO_2：Ｆの下層は、特に４００～５００℃のオーダーの堆積温度の場合、殆どルチル形の成長を促進し、これに対して、ソーダ石灰ガラスや酸炭化ケイ素の下層の表面は、特に４００～６００℃のオーダーの堆積温度において、アナターゼの成長を誘発する。

これらの随意の薄層はいずれも、真空陰極スパッタリング技術、

又は固相、液相若しくは気相熱分解のようなその他の技術による公知の仕方で堆積させることができる。上記の各層は複数の機能を兼備することもできるが、それぞれが機能を付加することもできる。

本発明のもう１つの目的は「汚れ防止」（有機物及び／又は無機物の汚れ）及び／又は「曇り防止(anti-condensation)」ガラスであり、ここで、上記のコーティング基材を取り入れた、一体式、又は二重ガラス若しくはラミネート式の複数ユニットであることができる。

このように、本発明は、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミック生産品の製造、特には「自己洗浄性」ガラスの製造を目的とする。この後者は、二重ガラスのようなビルディング用ガラスに有益である（次いで「内側」及び／又は「外側」にコーティングを配置することができ、即ち、面１及び／又は面４の上である。）。これは、非常に洗浄し難いガラス及び／又は屋根ガラスや空港用ガラスなどの極めて頻繁に洗浄することが必要なガラスに特に有益なことが分っている。また、視界性の保持が本質的な安全基準である輸送機関の窓にも関係する。このコーティングは、車の前面窓、側面窓、後面窓に施すことができ、特には座席に面する側の窓面上である。このコーティングは、曇りの発生を防ぐことができ、また、汚い指の跡、ニコチンその他の有機物の汚れを除去することができ、有機物には車内のプラスチック内装の特にダッシュボードから放出される揮発性可遡剤がある（場合により「フォギング」として知られる放出物）。航空機や汽車のようなその他の輸送機関も、本発明のコーティングを備えた窓を使用することが有益な用途を見出すことができる。

この他の多数の用途も可能性があり、とりわけ水槽(aquarium)のガラス、店頭の窓、グリーンハウス、ベランダ、インテリア家具、

街頭設備、さらにはミラー、テレビスクリーン、スペクタクル分野、あるいは、装美材料の表面材料、クラッド材料、外装材料のタイルなどが挙げられる。

このように、本発明は、これらの公知の製品に耐紫外線性、汚れ防止性、滅菌性、防反射性、帯電防止性、抗菌性などを付与することにより、それらを機能化させることができる。

本発明によるコーティングのもう１つの重要な用途は、エレクトロクロミックガラス、液晶ガラス（所望によりジクロロ染料を含む）、懸濁粒子の系を含むガラス、ビオロゲンガラスなど、電気制御可能な吸収可変性ガラスと組み合わせる用途である。これらのガラスは、一般に、複数の透明な基材を備え、それらの間に「活性」エレメントが配置され、これらの基材の少なくとも１つの外側表面上にコーティングを有益に配置することができる。

特にエレクトロクロミックガラスの場合、このガラスが着色状態のとき、その吸収が表面のある程度の加熱をもたらし、本発明のコーティングの上に堆積した炭素質物質の光触媒分解を促進することができる。エレクトロクロミックガラスの構造のさらなる詳細は、エレクトロクロミックのラミネート式二重ガラスを記載した欧州特許出願ＥＰ－Ａ－０５７５２０７を参照することができ、本発明のコーティングを面１の上に配置することができる。

本発明のもう１つの目的は、本発明のコーティングを形成するための種々のプロセスである。熱分解方式の堆積技術を用いることができ、これは、ガラス基材が使用される場合、フロートガラスのストリップの上にコーティングを直接に連続的に堆積させることができるため有利である。

熱分解は、有機金属タイプの１種以上の前駆体の１種以上の粉末より、固相で行うことができる。

また、熱分解は、チタンキレート及び／又はチタンアルコラートの有機金属チタン前駆体を含む溶液より、液相で行うこともできる。このような前駆体は、少なくとも１種の別な有機金属前駆体を混合される。チタン前駆体の性質や堆積条件のさらなる詳細は、特許ＦＲ－２３１０９７７、ＥＰ－０４６５３０９を参照することができる。

また、熱分解は、ＣＶＤ（化学蒸着）として知られる技術によって、$TiCl_4$のようなハライド種又はチタンテトライソプロポキシド種Ｔｉ（ＯｉＰｒ）$_4$のチタンアルコラートのような少なくとも１種のチタン前駆体より、気相で行うこともできる。また、層の結晶化は、前述のように下層の種類によってコントロールすることもできる。

さらに、その他の技術、特には「ゾルゲル」と組み合せた技術によってコーティングを堆積させることもできる。「ディッピング」（「ディップコーティング」としても知られる）や「セルコーティング」として知られるセルを用いた堆積のような種々の堆積法も可能である。また、スプレーコーティングやラミネート式(laminar)コーティングによる方法も可能であり、後者の技術は、国際特許出願ＷＯ－９４／０１５９８に詳しく記載されている。これらの堆積方法はいずれも、一般に、特にアルコラート種のチタンの少なくとも１種の有機金属前駆体を含む溶液を使用し、その溶液で基材の１つの面又は両面をコーティングした後、熱分解する。

また、いずれの堆積技術においても、１回のみの工程ではなく少なくとも２回の順次の工程でコーティングすることが有利なことがあり、このことは、割合に厚いコーティングが採用された場合、コーティングの厚さの全体で酸化チタンの結晶化を促進するように観察される。

同様に、光触媒特性を有するコーティングを、堆積の後、アニーリングの熱処理に供することが有益である。熱処理は、基材がコーティングされた後、１種以上の有機金属前駆体を酸化物に熱分解するのに、また、耐磨耗性を改良するのに、ゾルゲル又はラミネート式コーティングの技術にとって基本的であり、但し、前駆体が基材に接触すると直ぐに熱分解する熱分解技術の場合にはあてはまらない。ここで、前者の場合及び後者の場合において、TiO_2が生成した後の堆積後の熱処理は、その結晶化度を改良する。また、選択の熱処理温度は、酸化物の結晶化度、アナターゼ及び／又はルチルの結晶性の適切なコントロールを可能にすることがある。

ここで、ソーダ灰ガラスからなる基材の場合、複数の長期間にわたるアニーリ

ングは、基材から光触媒層へ過度にアルカリ金属を移動させるため、光触媒活性の低下をもたらすことがある。基材（標準ガラスからなる場合）とコーティングの間にバリヤ層を使用すること、適切な組成のガラスからなる基材を選択すること、あるいはアルカリ金属が除去された表面を有するソーダ灰ガラスを使用することは、この危険性を解消することができる。

本発明のこの他の有益な詳細と特長は、添付の図面を参照しながら以下の限定されない例によって明らかになるであろう。

図１は、本発明によるコーティングを備えたガラス基材の横断面である。

図２は、いわゆる「ディップコーティング」によるゾルゲル堆積法の図である。

図３は、いわゆる「セルコーティング」堆積法の図である。

図４は、いわゆる「スプレーコーティング」堆積法の図である。

図５は、ラミネート式コーティングによる堆積技術の図である。

図１に概略的に示したように、下記の例はいずれも、透明基材１

の上の基本的に酸化チタンを主成分にしたいわゆる「汚れ防止」コーティング３の堆積に関係する。

基材１は、厚さ４ｍｍ×長さ５０ｃｍ×幅５０ｃｍの透明なソーダ灰シリカガラスからなる。本発明はこの特定の種類のガラスに限定されないことは言うまでもない。また、このガラスは平らではなく曲っていてもよい。

コーティング３と基材１の間に随意の薄層２が存在し、これは、アルカリ金属の拡散に対するバリヤを構成するため及び／又は光の反射を低下させることを目的とした酸炭化ケイ素（ＳｉＯＣ）を主成分にした層であるか、あるいは、帯電防止及び／又は低輻射層を目的とした層（それ程顕著に低い輻射効果を有しなくてもよい）及び／又は特に反射色を低下させる層を構成することを目的としたフッ素でドーピングされた酸化錫SnO_2：Ｆを主成分にした層である。

例１～３

例１～３は、液相熱分解法を用いて堆積させたコーティング３に関する。この操作は、フロートバス式チャンバーの出口のフロートガラスの横と上に配置した

適切な分配ノズルを用い、連続的に行うことができる。この例においては、既に所定の寸法に切断した基材に相対して配置した可動性ノズルを用いて操作を非連続的に行い、この基材は、適切な溶液を噴霧するノズルを一定速度で通過させる前に、予め４００～６５０℃の温度までオーブンで加熱する。

例１

この例において、随意の層は存在しない。コーティング３は、２種類の溶媒の酢酸エチルとイソプロパノールの混合溶媒中に溶解させた、２種類の有機金属チタン前駆体のチタンジイソプロポキシド

ジアセチルアセトネートとチタンテトラオクチレングリコレートを含む溶液を用いて堆積させた。

全ての前駆体を同じ種類の別な前駆体に代えることも可能であることを認識すべきであり、具体的には、別なチタンキレートのチタンアセチルアセトネート、チタン（メチルアセトアセテート）、チタン（エチルアセトアセテート）、あるいはチタントリエタノールアミネート若しくはチタンジエタノールアミネートのタイプが挙げられる。

基材１がオーブンの中で所望の温度、即ち、約５００℃に達すると、直ぐに基材を、圧縮空気を用いて前記の混合物を室温でスプレーするノズルの下を通過させた。

約９０ｎｍの厚さを有するTiO_2層が得られたが、ノズルに対する基材１の通過速度及び／又は基材の前記温度を変えることにより、厚さをコントロールすることができる。

この層は優れた機械的挙動を示す。その耐磨耗テストは、無垢のガラスの表面について得られるものと同等である。

これを曲げ加工し、ディップコーティングを施すことができる。これはブルームを呈さず、即ち、コーティングされた基材の散乱光透過率は０．６％未満であった（５６０ｎｍのD_{65}光源によって測定）。

例２

例１を踏襲したが、但し、基材１とコーティング３の間に厚さ７３ｎｍのＳｎ

O_2：Ｆ層２を挿入した。この層は、ジブチル錫ジフロリドＤＢＴＦ粉末の熱分解によって得られた。また、特許出願ＥＰ－Ａ－０６４８１９６に記載のように、液相又は気相における熱分解による公知の方法によっても得ることができる。気相において、モノブチル錫トリクロリドとフッ化物前駆体（所望により、H_2Oタイプの「マイルド」な酸化剤と組み合わせる）の混合物を使用することもできる。得られる層の屈折率は約１．９であった。その表面抵抗は約５０Ωであった。

先の例１において、二重ガラスとして装着したコーティングされた基材１は、コーティングが面１の上にあり（もう１つの基材１′は、コーティングされていないが、１２ｍｍの空気層によって基材１と同じ性質と寸法を有する）、２６％の反射における色飽和値と６．８％の透過における色飽和値を呈した。

この例２において、反射における色飽和（金色の）はわずか３．６％であり、透過の１．１％であった。

即ち、SnO_2：Ｆの下層は、その導電性によって基材に帯電防止性を与えることができ、またその色調を透過と反射の双方において顕著により中間色にすることにより、基材の色調に好適な作用を与え、この色は、割合に高い屈折率を示す酸化チタンコーティングの存在によって生じる。ｍｍのオーダーの割合に大きいサイズのダストの堆積を防ぐため、適切な給電を施してそれを分極させることができる。

また、この下層は、光触媒TiO_2層の中にアルカリ金属が拡散するのを抑える。こうして光触媒活性が改良される。

例３

例２を踏襲したが、但し、この例では、約１．７５の屈折率と約５０ｎｍの厚さを有する酸炭化ケイ素を主成分とする層２を基材１とコーティング３の間に挿入し、この層は、特許出願ＥＰ－Ａ－０５１８７５５に記載のように、窒素で希釈したSiH_4とエチレンの混合物よりＣＶＤによって得られる。この層は、基材１から生じるアルカリ金属（Na^+，K^+）やアルカリ土類金属（Ca^{++}）がコーティング３の方に拡散する性向を防ぐのに特に有効であり、こ

のため、光触媒活性が顕著に改良される。また、SnO_2：Ｆと同様に、基材（１．５２）とコーティング３（約２．３０～２．３５）の中間の屈折率を有するため、反射と透過の双方において基材の着色強さを低下させることができ、この基材の光反射値R_Lを全体として低下させることができる。

以下の例４～７はＣＶＤによる堆積に関するものである。

例４～７

例４

この例は、前述の特許出願ＥＰ－Ａ－０５１８７５５に記載されているような、標準的ノズルを用いて基材１の上にＣＶＤにより直接コーティング３を堆積させることに関する。前駆体として、有機金属化合物又は金属ハロゲン化物のいずれでも使用される。この例では、有機金属化合物としてチタンテトライソプロピレートを選んだが、この化合物は、高い揮発性と３００～６５０℃の広い使用可能温度のため有利である。この例において、約４２５℃で堆積を行い、TiO_2の厚さは１５ｎｍであった。

また、テトラエトキシチタンＴｉ（Ｏ－E_t）$_4$も適切であり、ハロゲン化物としては$TiCl_4$が挙げられる。

例５

例４と同様にして行い、但し、この例では、１５ｎｍのTiO_2層をガラス上に直接堆積させず、例３と同様にして堆積させた５０ｎｍのＳｉＯＣ下層の上に堆積させた。

例６

例４と同様にして行い、但し、この例では、TiO_2層の厚さは６５ｎｍであった。

例７

例５と同様にして行い、但し、この例ではTiO_2層の厚さは６

０ｎｍであった。

これらの例４～７より、このようにしてコーティングした基材は、磨耗テストについて良好な機械的挙動を呈した。特に、TiO_2層の剥離は全く観察されな

かった。

例８

この例では、「ディッピング」（「ディップコーティング」としても知られる）による堆積法を用いるゾルゲルを組合せた技術を使用した。この原理は図２に示されており、コーティング３の適切な１種以上の前駆体を含む液体溶液４の中に基材１を浸し、モーター装置５を用いてコントロールされた速度で基材１を引き上げた。引上速度の選定は、基材の２つの側の表面に残る溶液の厚さを調節することができ、したがって、溶媒を蒸発させて次いで前駆体を酸化物に分解させる熱処理の後のコーティングの厚さを調節することができる。

コーティング３を堆積させるため、１リットルのエタノールあたり０．２モルのテトラブトキシドを含むエタノール溶液中の、１：１のモル比でチタンテトラブトキシドＴｉ（Ｏ－Ｂｕ）$_4$と安定化用ジエタノールアミンＤＥＡを含む溶液４、又は例１に記載の前駆体と溶媒の混合物を使用した（チタン（ジエタノールアミネート）ジブトキシドのような別な前駆体も使用可能である）。

基材１はＳｉＯＣ下層を備えることができる。それぞれの溶液４から引き上げた後、基材１を１００℃で１時間加熱し、次いで温度を徐々に高めて５５０℃で約３時間加熱した。

コーティング３が各面上に得られ、このコーティングは、両方の場合とも、アナターゼ形の高い結晶性のTiO_2であった。

例９

この例は、「セルコーティング」として知られる技術を使用し、

その原理を図３に示した。これは、２つの実質的に平行な面の６と７、及び２つのシール８と９によって画定された狭いキャビティを形成することを含み、これらの面６と７の少なくとも１つは処理される基材１の面からなる。次いでキャビティが、コーティングの１種以上の前駆体の溶液４で満たされ、次いで濡れたメニスカスを形成するように、コントロールされた仕方で溶液４が抜き出され、例えばぜん動式ポンプ１０を用い、この溶液が抜き出されたときに、基材１の面上に溶液の膜を残存させる。

次いでキャビティ５は、少なくとも乾燥に必要な時間まで保持される。膜は熱処理によって硬化させる。「ディップコーティング」と比較したこの技術の長所は、特には基材１の２つの面の１つのみを処理できることであり、マスキング系が採用されなければ系統的な必要がないことである。

基材１は、酸炭化ケイ素ＳｉＯＣを主成分にした薄層２を備えた。

例６は、それぞれ例８に記載の溶液４を使用した。次いでTiO_2コーティング３を得るため、同じ熱処理が行われた。

コーティング３は、良好な機械的耐久性を示した。

ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡写真）において、電界効果が、約３０ｎｍの直径を有する単結晶の粒の形態を示した。このコーティングの粗さは、粗くないコーティングに比較して高い濡れ性を生じさせる。

また、これらの同じ溶液４を、図４に示したような「スプレーコーティング」によってコーティングを堆積させるために使用することができ、溶液４は、静的な基材１に対して霧状にスプレーされ、あるいは、図５に示したような層状コーティングによって行うこともできる。後者の場合において、ステンレス鋼とテフロン（商標）

からなる支持体１１に真空サクションで支持された基材１が、溶液を入れたタンク１２の上を通過し、溶液が溝付シリンダー１４を部分的に満たし、統合されたタンク１２とシリンダー１４が基材１の全長にわたって移動し、マスク１３は、溶液４から溶媒が温度に蒸発するのを防ぐ。この技術についての詳細は、前述の国際特許出願ＷＯ－９４／０１５９８を参照することができる。

堆積したコーティングで特徴づけ、「曇り防止性(anti-condensation)」と「汚れ防止性(dirt-repellent)」を評価するため、上記の例で得られた基材についてテストを行った。

－テスト１－

これは曇りについてのテストである。これは、濡れの後、光触媒とコーティングの構造（ヒドロキシル基、気孔率、粗さのレベル）の変化を観察することからなる。表面が光触媒性であると、コーティング上に付着した含炭素微細汚れ物質

は継時的に分解され、表面は親水性であり、このため曇り防止性である。また、先にコーティングした基材を突然に再加熱し、冷間に置き又は単に基材に息を吹きつけ、曇りが現われるかどうかを観察し、現われるのであればその時間を測定し、その曇りが消えるまでに要する時間を測定する。

－テスト２－

これは、無垢のガラス表面に比較したコーティング３の表面の親水性と親油性の評価に関するものであり、自然光、暗闇の下で外界雰囲気に基材を１週間放置し、次いで紫外線に２０分間曝した後、その表面での水滴とＤＯＰ（ジオフチルフタレート）の滴を測定することによる。

－テスト３－

これは、評価すべき基材の上に、オルガノシランの層を堆積し、紫外線（ＵＶＡ）で照射し、光触媒によって分解させることからな

る。オルガノシランは濡れ性を改良するため、照射の際の基材と水との接触角は、付着層の分解の状態を示す。この層の消失速度は、基材の光触媒活性に関係する。

付着のオルガノシランはトリフロロシランのオクタデシルトリクロロシラン（ＯＴＳ）である。付着は浸漬によって行う。

テスト装置は、低圧紫外線ランプを備えた１～６で回転するターンテーブルを含んでなる。評価すべき試験片をターンテーブルに置き、評価する面を紫外線照射の側に向ける。それらの位置と点灯するランプの数により、各試験片は、０．５Ｗ／ｃｍ^2～５０Ｗ／ｍ^2の紫外線照射を受ける。例１，２，３，８，９について、照射パワーは１．８Ｗ／ｍ^2とし、例４～７については０．６Ｗ／ｍ^2とした。

接触角のそれぞれの測定の時間は、曇り下の試験片の光触媒活性に応じ、２０分間～３時間の中で変化させた。測定はゴニオメーターを用いて行った。

照射の前、ガラスは、約１００°の接触角を示した。照射の後にこの角度が２０°未満になれば、層が破壊したと考えられる。

テストした各試験片は、ｎｍ／ｈとして求められる層の平均消失速度によって

特徴づけられ、即ち、これは堆積させたオルガノシラン層の厚さを、２０°未満の最終的定常値に到達させ得る照射時間（オルガノシランを消失させる時間）で割算した値である。

上記の例は全てテスト１を合格し、即ち、コーティングを施した基材に息を吹きつけても完全に透明なままであるが、これに対し、コーティングしていない基材の上には非常に目に映る曇った層が付着した。

各例のサンプルをテスト２に供し、コーティングした基材は、紫外線照射の後、５°以下の水及びジオクチルフタレートとの接触角

を示した。これに対し、無垢のガラスは、同じ条件下で４０°の水との接触角、２０°のジオフチルフタレートとの接触角を示した。

上記の例においてコーティングした基材のテスト３の結果を下記の表にまとめた。

基　　材	テスト３－濡れ性 １．８Ｗ／ｍ^2の紫外線 （ｎｍ／ｈ）
例１（無垢のガラス上のＴｉＯ$_2$）	０．０３
例２（ＳｎＯ$_2$：Ｆ上のＴｉＯ$_2$）	０．１
例３（ＳｉＯＣ上のＴｉＯ$_2$）	０．２
例８（５０ｎｍＳｉＯＣ上のＴｉＯ$_2$）	５
例９（５０ｎｍＳｉＯＣ上のＴｉＯ$_2$）	５
無垢のガラス	０

基　　材（ＣＶＤ）	テスト３－濡れ性 ０．６Ｗ／ｍ^2の紫外線 （ｎｍ／ｈ）
例４（無垢のガラス上のＴｉＯ$_2$）	＜０．０５ｎｍ／ｈ
例５（ＳｉＯＣ上のＴｉＯ$_2$）	４
例６（無垢のガラス上のＴｉＯ$_2$）	９
例７（ＳｉＯＣ上のＴｉＯ$_2$）	１９．５

上記の表に関し、とりわけＳｉＯＣの下層が存在すると、ガラスから移動し得るアルカリ金属やアルカリ土類金属に対するバリヤ効果により、TiO_2を含むコーティングの光触媒活性を高めることが分る（例４と５、又は例６と７の比較）。

また、TiO_2を含むコーティングの厚さがある役割をすることが分り（例１と３の比較）、即ち、単結晶又は「結晶子」の平均サイズよりも大きい厚さを有するTiO_2コーティングで、より良好

な光触媒効果が得られることが分かる。

事実として、ＣＶＤによって得られるTiO_2コーティングは、２０～３０ｎｍのオーダーの結晶サイズの、極めて発達した結晶化を示す。例６（６５ｎｍのTiO_2）の光触媒活性は、例４（１５ｎｍのTiO_2のみ）のそれよりも顕著に高いことが分る。したがって、含まれる結晶子の平均直径の少なくとも２倍のTiO_2コーティングを施すことが有利である。あるいは、例５の場合のように、薄い厚さのTiO_2コーティングに留めるが、適切な性質と適切な厚さの下層を選択し、結晶子の第１層から出来るだけTiO_2を結晶成長させることもできる。

TiO_2の結晶化は、ＣＶＤ以外の方法によって堆積させたコーティングについては若干劣ることが観察された。しかしながら、前述のように、若干劣る結晶化などの全ての因子は最適化の対象であり、割合に低い触媒活性は、割合に安価で複雑さの少ない堆積プロセスの使用できるといった利点との調和でもある。また、必要により適切な下層がTiO_2のドーピングを使用し、触媒活性の性能を高めることもできる。

また、例２と３の比較より、下層の性質は結晶形態と、事実として、コーティングの光触媒活性に影響を及ぼすことが確認されている。

【図１】

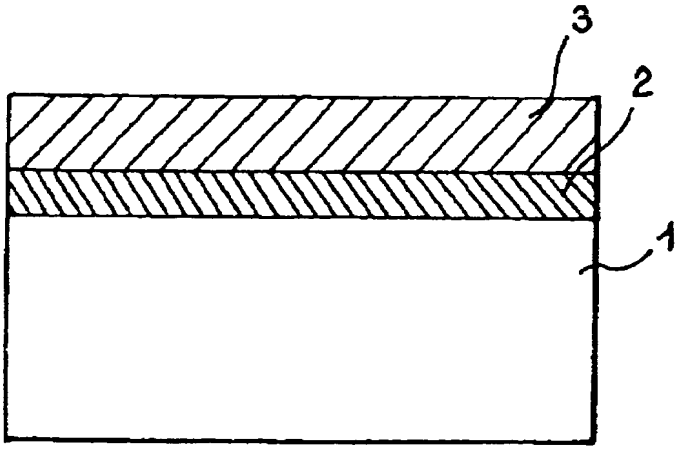


FIG_1

【図２】

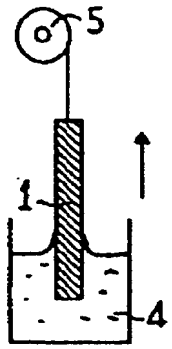


FIG_2

【図３】

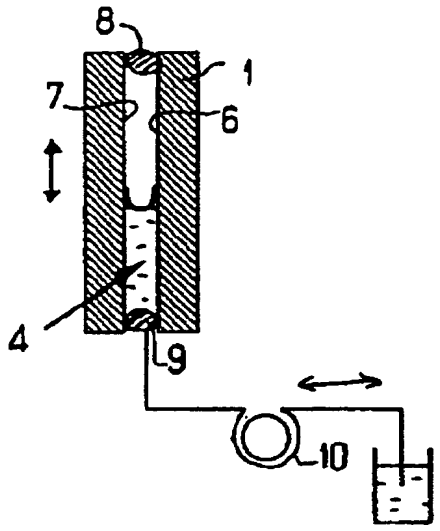


FIG_3

【図４】

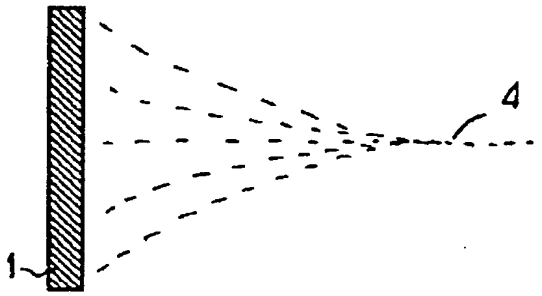


FIG_4

【図５】

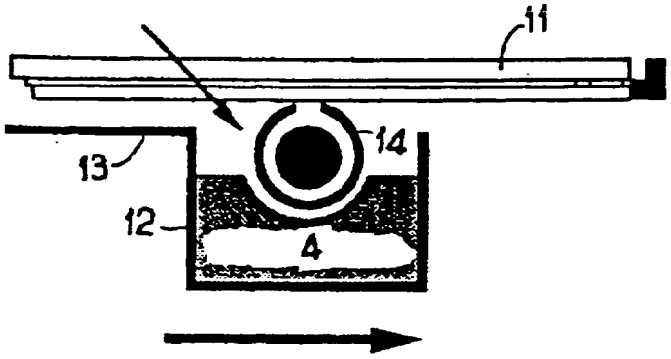


FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No
PCT/FR 96/01421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C17/00 C03CB/20 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 23 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-158890 XP002005574 & JP,A,63 100 042 (NIPPON SHEET GLASS KK) , 2 May 1988 see abstract ---	1-6,8, 11-25
X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 24, no. 1, January 1989, LONDON GB, pages 243-246, XP000046035 M.TAKAHASHI ET AL.: "pt-tio2 thin films on glass substrates as efficient photocatalysts" see the whole document --- -/--	1-6,8, 11-25

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 December 1996	14. 01 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Reedijk, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/FR 96/01421

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 2 June 1993 see claims 1-10	14-18
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 March 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89812a, page 396; XP000405429 see abstract & SU,A,1 663 046 (SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS MINSK) 15 July 1991	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 96/01421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-544577	02-06-93	FR-A-	2684095	28-05-93
		BR-A-	9204545	01-06-93
		CA-A-	2083671	27-05-93
		JP-A-	5229852	07-09-93
		US-A-	5342676	30-08-94

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KE, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, SD, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UG, US, VN

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☑ FADED TEXT OR DRAWING
- ☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)